

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **275 471 A1**

4(51) C 09 D 3/74
C 09 D 5/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 D / 319 707 7

(22) 12.09.88

(44) 24.01.90

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pfeiffer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Benecke, Barbara, Dipl.-Biol.; Klaeger, Christel; Klaeger, Hans-Dieter; Naumann, Jutta; Thust, Ulf, Dr. rer. nat. sc. Dipl.-Chem.; Trautner, Kurt, Dipl.-Chem., DD

(54) Antimikrobiell ausgerüstete wäßrige Kunstharzdispersionen

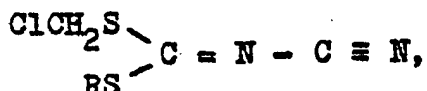
(55) antimikrobiell ausgerüstete wäßrige Kunstharzdispersionen, Polyvinylacetat, Polyacrylat, antimikrobielle Zusätze, Lagerstabilität, Filmkonservierung, Anstrichstoffe, Wirkstoffe, substituierte Cyanimidodithiokohlensäureester
(57) Die Erfindung betrifft antimikrobiell ausgerüstete Kunstharzdispersionen auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylat. Als Wirkstoffe enthalten die Dispersionen substituierte Cyanimidodithiokohlensäureester, die sowohl eine Konservierung der wäßrigen Kunstharzdispersionen und der damit formulierten Anstrichstoffe während der Lagerung als auch einen Schutz der daraus hergestellten Anstrichfilme vor mikrobiellem Angriff gewährleisten.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Antimikrobiell ausgerüstete wäßrige Kunstharzdispersionen und damit formulierte Anstrichstoffe auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylat, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben an sich bekannten Hilfsmitteln und Zusatzstoffen als antimikrobielle Wirkkomponente Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R einen niederen Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, enthalten.

2. Antimikrobiell ausgerüstete wäßrige Kunstharzdispersionen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die antimikrobielle Wirkkomponente in Konzentrationen von 0,01 bis 3 Masseanteilen in % enthalten ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft antimikrobiell ausgerüstete wäßrige Kunstharzdispersionen und damit formulierte Anstrichstoffe auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylat. Sie kann sowohl zur Lagerhaltung und Konservierung der Dispersionen als auch zum Schutz der daraus hergestellten Anstrichfilme vor mikrobiellem Angriff verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In letzter Zeit hat die antimikrobielle Ausrüstung von verschiedenartigen Anstrichstoffen sehr große Bedeutung erlangt, weil die vorzeitige Zerstörung von organischen Schutzanstrichen sehr oft auf einer biologischen Schädigung beruht.

Die aus der Literatur bekannten und für diese Zwecke verwendeten antimikrobiellen Zusätze werden nicht allen Anforderungen gerecht. So ist das dafür verwendete Benzisothiazolon schwer zugänglich und hat den Nachteil, daß es beim Vermischen mit Kunstharzdispersionen deren für eine langanhaltende Konservierung notwendige Stabilität negativ beeinflusst.

Bekannt und von großer praktischer Bedeutung ist die Anwendung von Formaldehyd. Da aber gerade in letzter Zeit große toxikologische Probleme auftreten, wird der Einsatz von Formaldehyd weltweit minimiert. Außerdem besitzt Formaldehyd auf Grund seines hohen Dampfdruckes keine Dauerwirkung.

Organozinnverbindungen sind zwar umfassend- und dauerwirksam, können jedoch aus toxikologischen Gründen in Innenräumen nicht verwendet werden.

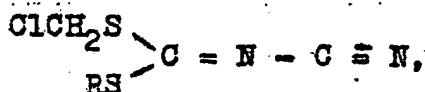
Es ist auch bekannt, Dithiocarbamate wie Thiram zur Desinfektion und Konservierung von wäßrigen Kunstharzdispersionen zu verwenden. Bei Anwendung üblicher Technologie wird dieses Ziel infolge ungenügender Benetzung und Verteilung des Thirampulvers aber nur mangelhaft erreicht. Durch Zusatz von Netzmitteln wird zwar eine bessere Verteilung bewirkt, es erfolgt aber eine starke Qualitätsminderung des Anstrichfilmes durch Blasenbildung während des Aufstreichens.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen geeigneten antimikrobiell wirksamen Zusatz zu wäßrigen Kunstharzdispersionen und damit formulierten Anstrichstoffen auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylat zu finden, durch den eine höhere Lagerstabilität und eine bessere Konservierung der Dispersionen und ein sicherer Schutz der Anstrichfilme vor mikrobiellem Angriff erreicht werden soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue antimikrobiell ausgerüstete wäßrige Kunstharzdispersionen zu entwickeln. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bekannte wäßrige Kunstharzdispersionen und damit formulierte Anstrichstoffe auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylat, die an sich bekannte Zusatzstoffe (z. B. Pigmente) enthalten, als antimikrobielle Wirkkomponente zusätzliche Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R einen niederen Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, enthalten.

Die neuen Wirkstoffe lassen sich nach literaturbekannten Verfahren (DD-PS 256693) durch Alkylierung von Kaliummonopestersalzen der Cyanimidodithiokohlensäure mit Chlorbrommethan herstellen.

Sie sind hervorragend wirksam zur Konservierung wäßriger Kunstharzdispersionen und damit formulierter Anstrichstoffe. Die erfindungsgemäße Wirkung tritt bereits ab Konzentrationen von 0,01 Masseanteilen in % ein. Für die praktische Anwendung werden Konzentrationen von 0,05–0,5 Masseanteilen in % verwendet.

Zur Filmausrüstung kommen je nach gewünschter Dauerwirkung und Belastung Konzentrationen von 0,2–3 Masseanteilen in % zum Einsatz. Zur besseren Verteilung können die Wirkstoffe vor der Einarbeitung in die Kunstharzdispersion unter Zusatz von Emulgatoren feinvermahlen und/oder auch mit Wasser angeteigt, oder in geeigneter Weise emulgiert werden. Die Wirkstoffe sind mindertoxisch und gut löslich in handelsüblichen organischen Lösungsmitteln.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können allein oder in Kombination untereinander bzw. mit anderen handelsüblichen Konservierungsmitteln eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Prüfung der wäßrigen Kunstharzdispersion auf Keimfreiheit

Versuchsbeschreibung

Die technische Dispersion wird mit der angegebenen Konzentration der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gemischt. Anschließend wird eine Probe (1 ml) entnommen und in ein abgeflammtes, mit Sabouraud-Nährmedium (I) und parallel mit Thioglykolat-Nährmedium (II) gefülltes Reagenzglas gegeben.

Die Proben mit dem Kulturmedium I werden 10 Tage bei 22–24°C und die mit dem Kulturmedium II 10 Tage bei 30–32°C im Brutschrank bebrütet. Anschließend erfolgt die Begutachtung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dabei bedeutet + ohne Befall, – mit Befall.

Tabelle 1: Bewertung der Kunstharzdispersion auf Keimfreiheit

Wirkstoff	Konzentration %	Bewertung im Nährmedium	
		I	II
Ohne (bekannt)	–	–	–
Benzisothiazolon	0,1	+	+
	0,05	–	–
Thiuram	1,0	+	+
	0,7	+	+
	0,5	–	–
(erfindungsgemäß)			
Chlormethyl-methyl- cyanimidodithiocarbonat	0,05	+	+
Chlormethyl-isopropyl- cyanimidodithiocarbonat	0,05	+	+

Beispiel 2

Lagertest der wäßrigen Kunstharzdispersion

Versuchsbeschreibung

1 kg Kunstharzdispersion wird mit der angegebenen Konzentration der zu prüfenden Wirkstoffe gemischt und in einem Prüfglas bei Raumtemperatur gelagert.

Die Bewertung auf mikrobiellen Befall erfolgt monatlich nach folgendem Boniturschema

1 = kein Befall

2 = schwacher Befall

3 = starker Befall

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2: Mikrobieller Befall gelagerter wäßriger Kunstharzdispersion

Wirkstoff	Konzentration %	Lagerzeit		
		1 Monat	2 Monate	3 Monate
Ohne (bekannt)	–	3	3	3
Thiuram	0,1	1	1	3
(erfindungsgemäß)				
Chlormethyl-methyl- cyanimidodithiocarbonat	0,05	1	1	1
Chlormethyl-allyl- cyanimidodithiocarbonat	0,05	1	1	1

Beispiel 3**Prüfung der Filmstabilität des Anstrichfilmes****Versuchsbeschreibung**

Anstrichträger aus Filterpapier werden mit der zu prüfenden Kunstharzdispersion beschichtet. Die getrockneten Filme werden in Petrischalen auf Mineralsalz bzw. Nähragar gelegt und jeweils mit Sporensuspensionen von *Penicillium funiculosum* (A) *Pullularia pullulans* (B) und *Aspergillus niger* (C) besprüht. Danach erfolgt eine 4wöchige Bebrütung im Brutschrank bei 25°C mit wöchentlicher Beurteilung auf Wachstum nach folgendem Boniturschema

1 = überwuchert

2 = mittlerer Bewuchs

3 = schwacher Bewuchs

4 = kein Bewuchs

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Pilzbewuchs des Anstrichfilmes

Wirkstoff	Wirkstoffgehalt %	Bewertung (Woche)			
		1. ABC	2. ABC	3. ABC	4. ABC
Ohne (bekannt)	-	322	221	111	111
Thiuram (erfindungsgemäß)	0,1	332	322	222	222
Chlormethyl-methyl- cyanimidodithiocarbonat	0,05	444	444	444	444
Chlormethyl-isopropyl- cyanimidodithiocarbonat	0,05	444	444	444	444



Aq. synthetic resin dispersion and paint - contg. antimicrobial agent, i.e. chloro-methyl alkyl or alkenyl cyano-imido-dithio-carbonate cpd.

Patent Assignee: VEB CHEMIEKOMB BITTERFELD

Inventors: BENECKE B; KLAEGER C; KLAEGER H D; NAUMANN J; PFEIFFER H D; THUST U; TRAUTNER K; WALEK W

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DD 275471	A	19900124	DD 319707	A	19880912	199027	B

Priority Applications (Number Kind Date): DD 319707 A (19880912)

Abstract:

DD 275471 A

Aq. synthetic resin dispersions and paints based on polyvinyl acetate or polyacrylate contain a chloromethyl alk(en)yl cyanoimidodithiocarbonate of formula $(ClCH_2S)(R_5)C-N-C=N$ (I) as antimicrobial agent, in addn. to the usual additives: R = lower alkyl or alkenyl. The dispersion contains 0.01-3 wt.% (I).

USE/ADVANTAGE - (I) protects both the paint during storage and the paint film from microbial attack and the paint has high storage stability.

In an example, aq. synthetic resin dispersions contained (A) no antimicrobial agent; (B) 0.1 or (C) 0.05% benzoisothiazoline; (D) 1.0, (E) 0.7 or (F) 0.5% thiuram; (G) 0.05% chloromethyl methyl cyanoimidodithiocarbonate; or (H) 0.05% chloromethyl isopropyl cyanoimidodithiocarbonate. If 1 ml samples of these were incubated 10 days at 22-24 deg.C. in Sabourand culture medium or 10 days at 30-32 deg.C. in thioglycolate culture medium, there was no attack with samples (B, D, E, G, H). (4pp Dwg.No.0/0)

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8314667